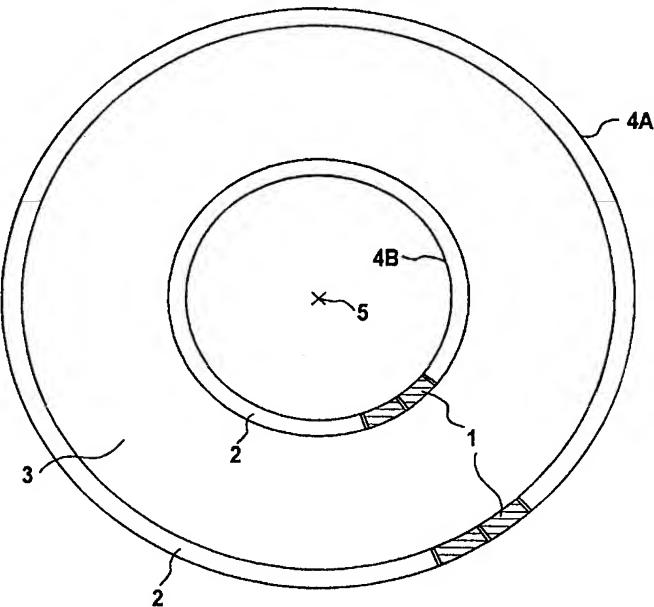


(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> :  C04B 35/443, 35/66		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/01638  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 13. Januar 2000 (13.01.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE99/01965  (22) Internationales Anmeldedatum: 1. Juli 1999 (01.07.99)		(81) Bestimmungsstaaten: IN, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(30) Prioritätsdaten: 198 30 186.3 6. Juli 1998 (06.07.98) DE  (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten außer US): SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Wittelsbacherplatz 2, D-80333 München (DE).  (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KOLLENBERG, Wolfgang [DE/DE]; Commessmannstrasse 113, D-53359 Rheinbach (DE). GROTE, Holger [DE/DE]; Sauerbruchstrasse 26, D-56727 Mayen (DE).  (74) Gemeinsamer Vertreter: SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT; Postfach 22 16 34, D-80506 München (DE).		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
<p>(54) Title: MOULDING MATERIAL FOR THE PRODUCTION OF A FIRE-RESISTANT LINING, FIRED FORMED PART, LINING AND METHOD FOR THE PRODUCTION OF A FORMED PART</p> <p>(54) Bezeichnung: FORMMASSE ZUR HERSTELLUNG EINER FEUERFESTEN AUSKLEIDUNG, GEBRANNTES FORMTEIL, AUSKLEIDUNG SOWIE VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES FORMTEILS</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to a moulding material containing a spinel for the production of a fire-resistant lining by means of firing at a temperature above 1350 °C. The moulding material contains at least 50 % spinel (MgO*Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Said spinel has less than 95 % wt.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and more than 50 wt.% MgO. The formed part has less than 15 % calcium aluminates (CaO*nAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Preferably, the formed part has less than 10 % calcium aluminates. The invention also relates to a fire-resistant lining, especially for a combustion chamber in a gas turbine. The invention further relates to a method for the production of a formed part made from said moulding material.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Die Erfindung betrifft eine spinelhaltige Formmasse zur Herstellung einer feuerfesten Auskleidung durch Brennen bei einer Temperatur oberhalb von 1350 °C. Die Formmasse weist einen Mindestanteil von 50 % Spinell (MgO*Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) auf, wobei der Spinell in Gewichtsprozent weniger als 95 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und mehr als 50 % MgO aufweist. Die Formmasse weist einen Anteil größer Null von weniger als 15 %, insbesondere weniger als 10 %, von Calcium-Aluminaten (CaO*nAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit n von 1 bis 6) auf. Die Erfindung betrifft weiterhin eine feuerfeste Auskleidung, insbesondere für eine Brennkammer einer Gasturbine, sowie ein Verfahren zur Herstellung eines Formteils aus einer Formmasse.</p>			



**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

## Beschreibung

Formmasse zur Herstellung einer feuerfesten Auskleidung, gebranntes Formteil, Auskleidung sowie Verfahren zur Herstellung eines Formteils

Die Erfindung betrifft eine Formmasse zur Herstellung einer feuerfesten Auskleidung eines Ofens, einer Brennkammer oder ähnlichem. Die Erfindung betrifft weiterhin ein gebranntes Formteil für eine feuerfeste Auskleidung sowie eine Auskleidung einer einem Heißgas aussetzbaren Kammer. Zudem betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Formteils für eine Feuerfestauskleidung, bei dem eine Formmasse gebrannt wird.

In der DE 36 45 335 C2 ist eine Auskleidung für eine Brennkammer einer Gasturbine beschrieben, welche Auskleidung aus einer Mehrzahl feuerfester Steine gebildet ist und einen thermischen Schutz einer Wand der Brennkammer gegenüber einem in der Brennkammer strömenden Heißgas darstellt. Eine weitere Auskleidung einer Brennkammer mit Wandplatten ist in der EP 0 724 116 A2 beschrieben. Die Wandplatten bestehen aus einer hochtemperaturbeständigen Strukturkeramik, z.B. aus SiC oder  $Si_3N_4$ . Eine Auskleidung von Kammern oder ähnlichen Bauteilen, die einem heißen Gas ausgesetzt werden, findet insbesondere auf dem Gebiet der Verbrennungstechnik, beispielsweise bei Verbrennungsöfen, statt.

Aus der Auslegeschrift 25 41 141 B2 geht ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Magnesium-Aluminat-Spinellen  $MgO \cdot Al_2O_3$  hoher Reinheit hervor. Das Material bietet Einsatzmöglichkeiten in feuerfesten oder hochwertigen keramischen Applikationen. Das Verhältnis der Gewichtsanteile von Magnesiumoxid und Aluminiumoxid im Spinell liegt hierbei zwischen 0,4 und 0,8, insbesondere im stöchiometrischen Verhältnis von 0,395. Ein Syntheseverfahren für Spinell vom Typ  $MgO \cdot Al_2O_3$  ist in der US-Patentschrift 2,805,167 angegeben. Die Synthese

erfolgt durch Mischung von Magnesiumhydroxid  $Mg(OH)_2$  und Aluminiumhydroxid  $Al(OH)_3$  unter Zusatz von Wasser. Als Reaktionsprodukt ergibt sich Magnesium-Aluminat-Spinell  $MgO \cdot Al_2O_3$ , dessen Spinellzusammensetzung beispielsweise Konzentrationen von 29,6%  $MgO$  und 70,4%  $Al_2O_3$  aufweist. Daraus wird ein Spinellgranulat mit geringer Körnung hergestellt, dessen Summenkonzentration von Magnesiumoxid und Aluminiumoxid größer als etwa 90% ist. Das Spinellgranulat weist darüber hinaus Calciumoxid von bis zu 1%, Siliciumdioxid von bis zu etwa 2% bis 3% sowie Eisen-II-Oxid von bis zu 2% bis 3% auf. Dieses Material kann als Ausgangsmaterial für feuerfeste, temperaturfeste Erzeugnisse, beispielsweise Ziegelsteine auf Spinellbasis, verwendet werden. Die Herstellung möglichst eisenfreier spinellenthaltender Materialien ist in der EP 0 656 330 A1 beschrieben. Eisenfreie Spinelle sind insbesondere in der Hochofentechnik, in der Schmelztechnik (z.B. Tiegel) sowie in Schmelzöfen von Bedeutung. Die Behältnisse, die dem flüssigen heißen Metall, insbesondere Eisen und hochwertigen Stahllegierungen, ausgesetzt sind, werden mit Spinellmaterial ausgekleidet. Eisenverunreinigungen im Spinell, insbesondere Eisen-II-Oxid, können zu unerwünschten Wechselwirkungen mit der Schmelze führen und die Qualität der Eisen- und Stahlerzeugnisse deutlich herabsetzen. Mit einem Thermitverfahren wird Magnesium-Aluminat-Spinell  $MgO \cdot Al_2O_3$  hergestellt, der etwa 20% bis 40%  $MgO$  sowie etwa 55% bis 77%  $Al_2O_3$  aufweist, sowie einen Eisen-II-Oxidgehalt von weniger als 0,5%.

Aus der DE 43 25 208 A1 geht ein feuerfestes Gußmaterial hervor, welches ein feuerfestes Aggregat, bestehend aus 20 bis 30 60 Gew.-% Magnesiumoxid-Aluminiumoxid-Spinell mit Teilchen-durchmessern von 0,25 mm oder mehr, 5 bis 45 Gew.-% Aluminiumoxid, 10 bis 20 Gew.-% Siliciumkarbid, 0,5 bis 10 Gew.-% Nadelkoks und dem Rest, der aus mindestens einem Bindemittel, ausgewählt aus Schamotteton, ultrafeinem Siliciumoxid-Pulver und Aluminiumoxidzement besteht und einen organischen Schaum bildner enthält. Das feuerfeste Gußmaterial zeichnet sich durch eine gute Korrosionsbeständigkeit aus und bildet insbe-

sondere kein explosives Gas. Es ist daher vor allem für formgebende Auskleidungen in der Metallurgie sowie für den Einsatz in der Stahlindustrie (Blashochofen-Technik) geeignet. Eine ähnliche Anwendung von Spinellmaterial wird in der EP 0 5 302 976 diskutiert. Hierbei werden Aluminiumoxid und Magnesiumumoxid sowie ein Bindemittel gemischt und in eine gewünschte Form gebracht. Alternativ dazu können auch Tiegel, Löffel oder andere Transfer- oder Aufbewahrungsbehältnisse für ein geschmolzenes Metall mit dem Gemisch ausgekleidet werden. Vor 10 der Aufnahme des flüssigen Metalls werden die aus dem Gemisch geformten Formteile oder die mit dem Gemisch ausgekleideten Behältnisse vorgeheizt. Während der Vorheiz- und Heizphase, die von etwa einer halben Stunde bis zu zwölf Stunden dauert, reagiert das Gemisch unter Bildung von Magnesium-Aluminat- 15 Spinell  $MgO \cdot Al_2O_3$ . Die Formgebung erfolgt hier bereits vor der Spinellbildung. Spinell liegt somit nicht bereits als Ausgangsmaterial vor, sondern wird erst als Produkt in-situ während des industriellen Prozesses (Vorheizphase) gebildet.

20 Ein Spinell-Klinker vom Magnesiumoxid-Aluminiumoxid-Typ, der Eisen-II-Oxid und Titandioxid an den Grenzen zwischen den Kristallkörnern enthält, ist in der DE 41 19 251 beschrieben. Weiterhin ist ein Schamottestein, der unter Verwendung des Klinkers hergestellt ist, angegeben. Der Schamottestein weist 25 sehr gute Korrosionsresistenz und Zementbeschichtungseigenschaften auf. Der Schamottestein kann somit als feuerfestes Material für die Eisen- und Stahlherstellung und als nicht eisenhaltiges Futter und dergleichen verwendet werden. Das molare Verhältnis zwischen Magnesiumoxid und Aluminiumoxid in 30 dem Spinell-Klinker ist mit 0,15 bis 2,55 angegeben.

Eine Zusammensetzung für einen Mörtel geht aus der EP 0 184 292 hervor. Der Mörtel weist Magnesium-Aluminat-Spinell  $MgO \cdot Al_2O_3$  in Gewichtsprozent zwischen 5% und 85% auf. Ferner 35 liegt eine separate Magnesiumoxidphase mit 1 bis 25 Gew.-% vor. Zur Herstellung einer Phosphatbindung ist z.B. Phosphorsäure  $H_3PO_4$  als reaktive Komponente der Mischung zugesetzt.

Dieser Zusatz bewirkt ein rascheres Abbinden und somit eine Beschleunigung des Abbindprozesses bei der Aushärtung. Es handelt sich hierbei um eine Mehrkomponentenmischung, die insbesondere für feuerfeste Auskleidungen, Beschichtungen geeignet ist, sowie Anwendungen für hohe korrosive Belastungen sowie hohe Temperaturen ermöglicht.

In der „Stahl und Eisen“ 116 (1996) Nr. 9, Seiten 59 bis 66 wird von Andreas Buhr eine Studie an tonerdereichen Feuerfestbetonen für den Einsatz in der Stahlindustrie beschrieben. An kommerziellen Feuerfestbetonen auf Basis Andalusid, Bauxit, Korund und Spinell wurden die Hochtemperaturreigenschaften der Betone, wie z.B. Heißdruckfestigkeit und Druckfließen, bestimmt und mit dem theoretischen Schmelzverhalten verglichen. Feuerfestbetone können hierbei entweder als vorgefertigte Formteile oder als vor Ort angemachte Gießmassen eingesetzt werden. Bei Feuerfestbetonen für die Stahlindustrie haben sich tonerdereiche, korundhaltige Spinellrohstoffe als vorteilhaft erwiesen, die kein freies Magnesiumoxid mehr enthalten und Tonerdegehalte bis 90% haben. Neben spinellhaltigen gibt es auch spinellbildende Betone. Diesen wird im Feinanteil Magnesiumoxid zugesetzt, das dann beim Einsatz in-situ durch Reaktion mit der Tonerde bei Temperaturen größer 1100 °C Spinell bildet, was mit einer Volumenzunahme verbunden ist. Die Feuerfestbetone auf Basis Korund oder Spinell bzw. Mischungen der beiden Zuschlagstoffe können im Vierstoffsystem  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  bzw. in den darin enthaltenen Systemen  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  dargestellt werden.

30

In der DE 27 45 461 B1 ist ein hochfeuerfester Stein sowie ein Verfahren zur Herstellung und Verwendung des hochfeuerfesten Steins angegeben. Der Stein wird durch Brennen einer Formmasse hergestellt. Der gebrannte Stein enthält 70 bis 35 93 Gew.-%  $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ -Spinell, 2 bis 8 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1 bis 9 Gew.-% Bindemittel und bis zu 27 Gew.-% hochfeuerfeste Zuschlagstoffe, wobei der Spinell als Schmelzkorn vorliegt. Der

Stein weist neben der gewünschten mechanischen Festigkeit auch eine gute Beständigkeit gegenüber komplexen chemischen Angriffen auf. Insbesondere ist der Stein gegenüber oxidierenden und auch gegenüber reduzierenden Angriffen beständig.

5 Der Stein kann zur Ausmauerung metallurgischer Aggregate (Öfen, Hochöfen) eingesetzt werden. Der Stein weist einen Anteil in Gewichtsprozent von ca. 27,50% MgO sowie ca. 66%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf.

10 Aufgabe der Erfindung ist es, eine Formmasse zur Herstellung einer feuerfesten Auskleidung, eines Formteils für eine feuerfeste Auskleidung anzugeben. Weitere Aufgaben der Erfindung bestehen darin, ein gebranntes Formteil für eine Feuerfestauskleidung, eine Auskleidung einer einem Heißgas aussetzbaren Kammer sowie ein Verfahren zur Herstellung eines Formteils für eine feuerfeste Auskleidung anzugeben.

15

Erfindungsgemäß wird die auf eine Formmasse gerichtete Aufgabe durch eine Formmasse gelöst, welche spinellhaltig ist, 20 wobei der Spinell ( $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ) in der Formmasse einen Gewichtsanteil von über 50% ausmacht und der Spinell selbst in Gewichtsprozent weniger als 95%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und mehr als 5% MgO aufweist, sowie mit einem Anteil größer Null in Gewichtsprozent in der Formmasse von weniger als 15%, insbesondere weniger als 10%, von Calcium-Aluminaten ( $\text{CaO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$  mit n von 1 bis 6).

30 Eine solche Formmasse, auch als Gießmasse oder Gemenge bezeichnet, erlaubt das Einbringen einer Feuerfestauskleidung vor Ort und ohne Vorfertigung von entsprechenden Formteilen (Steinen). Es ist ebenfalls möglich, Formteile durch Ausgießen einfacher Kunststoffformen herzustellen. Bezogen auf eine feuerfeste Auskleidung einer Kammer, insbesondere einer Brennkammer einer Gasturbine, ist es mithin möglich, entweder einzelne Formteile (Brennkammersteine) oder ganze Segmente vorzufertigen. Solche vorgefertigte Brennkammersteine oder Segmente können auch eine jeweilige komplizierte Geometrie

35

aufweisen. Der Einsatz einfach geformter Formteile sowie der Wegfall eines Preßvorgangs ermöglicht eine kostengünstige und flexible Fertigung. Im Unterschied zu vorgefertigten feuerfesten Formteilen, wie gebrannten oder vorgebrannten Steinen, 5 ist es mithin durch die Formmasse möglich, diese unmittelbar erst am Einsatzort zu verarbeiten. Somit ist die Herstellung von komplizierten Geometrien durch das Ausgießen entsprechender Formen ermöglicht, was einen flexibleren Einsatz im Vergleich zu vorgeformten Erzeugnissen ermöglicht. Es ist ebenfalls möglich, im Rahmen von Reparaturarbeiten unmittelbar 10 vor Ort Formteile für eine Auskleidung herzustellen. Je nach Anwendungsfall kann hierbei die Formmasse fugenlos eingebracht werden, was zu einer Verringerung oder Vermeidung von Dehnungsfugen und zu einer homogeneren Oberfläche führt. Das 15 Einbringen und Verfestigen der Formmasse kann durch Schütten, Stampfen, Vibrieren, Schleudern, Spritzen oder Torkretieren erfolgen. Eine solche Formmasse eignet sich mithin für die Herstellung monolithischer Konstruktionen, für Reparaturen sowie für das Verlegen und Verfugen.

20

Die Formmasse weist ein Calcium-Aluminat oder mehrere Calcium-Aluminate mit einem gesamten Anteil in Gew.-% von weniger als 15%, insbesondere weniger als 10% auf. Die überwiegend in Betracht kommenden Calcium-Aluminate weisen die chemische Zusammensetzung  $\text{CaO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$  auf, wobei n für eine Zahl zwischen 1 und 6 steht. Die Calcium-Aluminate dienen hierbei vorzugsweise als Binder für die spinellhaltige Formmasse. Besonders günstig für eine Formmasse bzw. ein Formteil zur Herstellung einer feuerfesten Auskleidung ist hierbei die Calcium-Aluminat-Phase mit einem Anteil CaO und 6 Anteilen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (im folgenden als CA<sub>6</sub> bezeichnet). Diese Phase ist im Gegensatz zu den anderen CA<sub>n</sub> gegenüber Wasser beständig und bildet sich oberhalb von 1400° C. Als weitere günstige Eigenschaft weist die CA<sub>6</sub>-Phase eine Struktur mit stengeligem Netzwerk 30 auf, was zu einer Matrixverstärkung mit einer hohen Temperatur-Wechselbeständigkeit führt. Die CA<sub>6</sub>-Phase bildet sich un- 35

ter Temperatureinwirkung hauptsächlich aus der CA-Phase ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ) und der CA<sub>2</sub>-Phase ( $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

5 Vorzugsweise weist die Formmasse einen Anteil in Gewichtsprozent von mehr als 0,1%, insbesondere mehr als 0,5% von Calcium-Aluminaten ( $\text{CaO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$  mit n von 1 bis 2) auf.

10 Vorzugsweise beträgt der Anteil des Aluminiumoxides in dem Spinell (Angaben in Gewichtsprozent) zwischen 60% und 95%, insbesondere zwischen 70% und 85%, und der Anteil des Magnesiumoxids beträgt vorzugsweise mehr als 15%.

15 Durch Zugabe einer Flüssigkeit, insbesondere Wasser, kann eine hydraulische Bindung zwischen dem Spinell und den Calcium-Aluminaten sowie unter den Calcium-Aluminaten selbst erfolgen. Der Formmasse ist hierzu vorzugsweise ein Anteil in Gew.-% zwischen 4% und 20%, bezogen auf die gesamte Masse der Formmasse (Gemenge), zugesetzt. Bei einer hydraulischen Bindung erfolgt die Erstarrung und Erhärtung der Formmasse durch 20 Zugabe einer geeigneten Flüssigkeit, hier vorzugsweise Wasser, die dadurch bedingte Ausbildung wasserhaltiger Minerale. Hierbei eingesetzte Phasen stammen vorzugsweise aus einem Dreistoffsysteem  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , welches allgemein als Zement bezeichnet wird. Für Anwendungen im Hochtemperaturbereich 25 werden vor allem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -reiche Zemente mit geringen Gehalten an Siliciumoxid ( $\text{SiO}_2$ ) eingesetzt. Der Gehalt an Siliciumoxid liegt hierbei vorzugsweise unter 2 Gew.-%, weiter bevorzugt deutlich unter 1,0 Gew.-%. Solche Zemente werden im folgenden auch als Hochtonerdezemente bezeichnet. Durch eine thermische 30 Zersetzung von vorhandenen Hydratphasen bei Temperaturen unterhalb von 600 °C verliert die erstarrte bzw. gehärtete Formmasse an Festigkeit. Mit Bildung einer keramischen Bindung nimmt die Festigkeit wieder zu. Eine keramische Bindung wird hierbei durch Erhitzung, beispielsweise Sinterung, in 35 Verbindung mit einer Verringerung der freien Oberflächenenergie aufgebaut. Diese Bindung tritt meist erst bei Temperaturen oberhalb 1000 °C ein.

Für den Aufbau einer hydraulischen Bindung stehen grundsätzlich sogenannte Portland-, Hütten-, Puzzolan- und Calcium-Aluminat-Zemente zur Verfügung. Für die Herstellung einer feuerfesten Auskleidung eignen sich vorzugsweise Portlandzemente 5 und Calcium-Aluminate (Tonerde- und Hochtonerde-Zemente). Diese Hochtonerdezemente weisen einen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Anteil von 70 bis 90%, einen  $\text{CaO}$ -Anteil von 30 bis 10%, einen  $\text{SiO}_2$ -Anteil zwischen 0,5 und 0,1%, einen Eisenoxid-Anteil ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) zwischen 0,1 und 0,4%, sowie gegebenenfalls zusätzlich geringe Anteile von unter 1% Titanoxid ( $\text{TiO}_2$ ), Magnesiumoxid 10 ( $\text{MgO}$ ), Natriumoxid ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) auf. Die Hauptmineralphasen solcher Hochtonerde-Zemente sind hierbei die Calciumaluminate  $\text{CA}$ ,  $\text{CA}_2$ ,  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  sowie Alpha-Aluminiumoxid. Die meisten der Calciumaluminat-Phasen reagieren unter Normalbedingungen mit Wasser 15 exotherm zu kalkreichen Hydro-Aluminaten und Aluminiumhydroxid. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist dabei abhängig vom  $\text{CaO}$ -Gehalt und der Phasenzusammensetzung in der jeweiligen Mischung. Bei hohen Temperaturen, insbesondere oberhalb von 1400 °C, bildet sich aus den mit Wasser reagierenden Calciumaluminaten die gegenüber Wasser inerte Calciumaluminatphase  $\text{CA}_6$ . Die  $\text{CA}_6$ -Phase bildet sich hierbei in der Matrix in stengeligen Aggregaten 20 aus.

Die Formmasse kann weiterhin zusätzlich Aluminiumoxid 25 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), insbesondere in Form von Korund, enthalten. Weiterhin kann die Formmasse in geringen Mengen Aluminiumsilikat ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ , Mullit), Siliciumoxid ( $\text{SiO}_2$ ) sowie Oxide anderer metallischer Elemente, wie Magnesium oder eines der Übergangselemente, z.B. Titan, aufweisen. Der Anteil in Gew.-% an 30 Siliciumoxid ist vorzugsweise unter 2%. Die Formmasse kann weiterhin zusätzlich einen Anteil an Gew.-% von weniger als 20%, insbesondere weniger als 15% einer reaktiven Tonerde aufweisen. Der Anteil solcher Zugaben liegt für Calciumoxid (CaO) vorzugsweise unter 1%, insbesondere unter 0,5%. Der Anteil 35 von Siliciumoxid liegt vorzugsweise unter 0,1%. Der Anteil von Natriumoxid ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) liegt vorzugsweise unter 0,2%. Der Anteil von Eisenoxid ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) liegt vorzugsweise unter

0,1%. Eine solche Formmasse hat eine Rohdichte (Angaben in g/cm<sup>3</sup>) zwischen 3,0 bis 3,5, vorzugsweise zwischen 3,2 und 3,4. Die offene Porosität liegt hierbei vorzugsweise zwischen 0,5% und 2%, insbesondere zwischen 0,8% und 1,5%. Die Wasser-  
5 adsorption der Formmasse liegt in einem Bereich unterhalb 1%. Die Kornfraktion unterschiedlicher Spinelle liegt hier bei beispielsweise zwischen 0,5 und 1 mm, zwischen 0,3 bis 0,5 mm bei unter 90µm, unter 45µm sowie unter 20µm.

10 Die auf ein Verfahren zur Herstellung eines Formteils für eine feuerfeste Auskleidung gerichtete Aufgabe wird dadurch gelöst, daß eine Formmasse mit einem Gewichtsanteil von über 50% Spinell sowie mit einem Anteil größer Null und weniger als 15% von Calcium-Aluminaten (CaO\*Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit n von 1 bis 6) 15 mit Wasser gemischt, getrocknet und bei einer Temperatur von über 1350 °C, insbesondere über etwa 1500 °C, gebrannt wird, wobei der Spinell in der Formmasse in Gewichtsprozenten weniger als 95% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und mehr als 5% MgO aufweist.

20 Die Formmasse kann nach einer Trocknung bei 100 °C in einem Trockenschrank in einem entsprechenden Mischer homogenisiert werden und dabei die erforderliche Menge an Wasser zugegeben werden. Die so gefertigte Formmasse wird vorzugsweise in eine Form gegossen und beispielsweise durch Vibrieren verdichtet 25 sowie an Luft getrocknet, beispielsweise 24 h. Nach dem Ausformen kann die Masse wiederum für eine vorgegebene Zeitdauer von beispielsweise 24 h in einem Trockenschrank bei einer Temperatur von etwa 110 °C getrocknet werden. Nach der Trocknung wird die Formmasse bei einer Temperatur von 1400 °C 30 oder 1500 °C oder höher gebrannt. Das Brennen des Formteils wird vorzugsweise durch eine lineare Temperatursteigerung auf die Brenntemperatur oberhalb von 1350 °C innerhalb von 4 bis 5 h durchgeführt und die Formmasse für eine Zeitdauer von 2 h oder mehr auf der Brenntemperatur gehalten. Somit wird eine 35 keramische Bindung durch Erhitzen (Sinterung) in Verbindung mit einer Verringerung der freien Oberflächenenergie aufgebaut. Diese Bindung tritt meist erst bei Temperaturen ober-

10

halb von etwa 1000 °C ein. Man unterscheidet dabei die nasse von der trockenen Sinterung. Bei der nassen Sinterung wird der feuerfesten Formmasse ein Additiv zur Erzeugung einer früher eintretenden Schmelzphasenbildung zugegeben. Hierdurch 5 kann das Einsetzen einer keramischen Bindung beeinflußt werden. Gleichzeitig können sich solche Zusätze auf die Feuerbeständigkeit auswirken.

Die auf ein gebranntes Formteil für eine Feuerfestauskleidung 10 gerichtete Aufgabe wird durch ein Formteil gelöst, welches einen Anteil in Gew.-% von mehr als 50% von Spinell ( $MgO \cdot Al_2O_3$ ) und einen nachweisbaren Anteil von Calcium-Aluminat ( $CaO \cdot 6Al_2O_3$ ) in der Phase  $CA_6$  aufweist. Vorzugsweise liegt der Anteil der  $CA_6$ -Phase über 0,1 Gew.-%, insbesondere über 15 1%. Der Spinell seinerseits weist vorzugsweise Aluminiumoxid ( $Al_2O_3$ ) in Gew.-% zwischen 75% und 90% auf.

Das gebrannte Formteil weist vorzugsweise keine  $CA$ -Phase des Calciumaluminates auf. Bei Vorliegen eines allenfalls geringen 20 Anteils der  $CA_2$ -Phase liegt dieser Anteil größtenteils mäßig im Bereich des Anteils der  $CA_6$ -Phase oder ist deutlich geringer als der Anteil der  $CA_6$ -Phase. Das Calcium-Aluminat der  $CA_6$ -Phase liegt vorzugsweise in einer stengelförmigen Form vor.

25

Die offene Porosität des Formteils beträgt vorzugsweise über 10% und liegt vorzugsweise in einem Bereich zwischen 15% und 35%. Die Rohdichte des Formteils liegt vorzugsweise unter 3,5 g/cm<sup>3</sup>, insbesondere unterhalb 3,0 g/cm<sup>3</sup>.

30

Das Formteil ist vorzugsweise im wesentlichen frei von freiem Aluminiumoxid, so daß der Anteil des Aluminiumoxids vorzugsweise deutlich unter 1 Gew.-% beträgt. Dies ist insbesondere dann günstig, wenn das Formteil Ölasche ausgesetzt wird.

35

Die Biegefestigkeit beträgt unter Normalbedingungen im Mittel vorzugsweise über 6 MPa gemessen in einem Vier-Punkt-Biege-

versuch, und liegt damit deutlich höher als die Biegefesteigkeit von Formteilen aus normalem Korund oder Mullit. Das Formteil weist vorzugsweise einen hohen Anteil einer Grobkornfraktion mit einer Fraktion zwischen 0,3 bis 1 mm auf,  
5 wodurch gegenüber einer feinkörnigeren Kornstruktur eine deutlich höhere Festigkeit erreicht wird. Die Festigkeit des Formteils des mit einer relativ groben Kornfraktion ist deutlich höher als die Festigkeit von Brennkammersteinen bestehend aus Korund oder Mullit. Das Formteil wird vorzugsweise  
10 zur Auskleidung einer Wand in einer einem Heißgas aussetzbaren Kammer, insbesondere einer Brennkammer einer Gasturbine oder einem Ofen, angeordnet.

Die auf eine Auskleidung gerichtete Aufgabe wird erfindungsgemäß durch eine Auskleidung einer einem Heißgas aussetzbaren Kammer, insbesondere einer Brennkammer einer Gasturbine, dadurch gelöst, daß zumindest ein gebranntes spinell-haltiges Formteil mit der CA<sub>6</sub>-Phase von Calcium-Aluminat zum Schutz einer Wand der Kammer gegen das Heißgas an dieser Wand angeordnet ist.  
20

Anhand der in der Zeichnung dargestellten Ausführungsbeispiele werden die Formmasse, das Formteil sowie die feuerfeste Auskleidung für eine Kammer, insbesondere eine Brennkammer einer Gasturbine, näher erläutert. Es zeigen:  
25

FIG 1 einen Querschnitt durch eine Ringbrennkammer einer Gasturbine,

30 FIG 2 ein Diagramm zur Hydratation und Dehydratation von Tonerdezement,

FIG 3 das Phasendiagramm des Zweistoffsystems CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und

35

FIG 4 eine Röntgendiffraktometeranalyse eines Formteils.

In Figur 1 ist in schematischer und nicht maßstäblicher Darstellung ein Querschnitt durch eine Brennkammer 2, die als Ringbrennkammer 3 einer stationären Gasturbine ausgebildet ist, gezeigt. Die Ringbrennkammer 3 weist eine äußere Wandung 4A und eine von dieser umschlossenen innere Wandung 4B auf. 5 Die Ringbrennkammer 3 erstreckt sich entlang einer Turbinenachse 5. An der jeweiligen Wand 4A, 4B der Brennkammer 3 ist in die Brennkammer 3 hineinragend jeweils eine feuerfeste Auskleidung 2 aus einer Vielzahl von Formteilen 1 angeordnet. 10 Zur vereinfachten Darstellung sind lediglich für die an der inneren Wand 4B und an der äußeren Wand 4A angeordnete Auskleidung 2 jeweils schematisch nur zwei Formteile 1 stellvertretend für alle Formteile dargestellt. Zwischen benachbarten Formteilen 1 kann eine Dehnungsfuge (nicht näher dargestellt) 15 vorgesehen sein.

Das Formteil 1 ist hierbei aus einer Formmasse durch Brennen, vorzugsweise bei einer Temperatur von über 1450 °C hergestellt, die ein Gemenge aus Spinell ( $MgO \cdot Al_2O_3$ ) und einem 20 Tonerdezement aus Calciumaluminat mit gegebenenfalls geringen Zusätzen an Siliciumoxid und weiteren Oxiden wie Korund, Mullit oder Magnesiumoxid ist.

In Figur 4 ist beispielhaft eine Röntgendiffraktometer-Analyse 25 eines Formteils 1 dargestellt, welches durch Brennen bei 1500 °C einer Formmasse, die im wesentlichen folgende Zusammensetzung aufweist (Angaben in Gew.-%):  
40,7% von Spinell AR78 mit einer Kornfraktion von 0,5 bis 1 mm,  
30 23,2% von Spinell AR78 mit einer Kornfraktion zwischen 0 und 0,5 mm,  
5,8% von Spinell AR90 mit einer Kornfraktion von 0,3 bis 0,5 mm,  
5,8% von Spinell MR66 mit einer Kornfraktion bis 90  $\mu m$ ,  
35 2,9% von Spinell AR78 mit einer Kornfraktion bis 45  $\mu m$ ,  
Spinell AR78 mit einer Kornfraktion kleiner 20  $\mu m$ ,

13

10% eines Hochtonerdezementes sowie  
< 0,03% an Zitronensäure und einem Verflüssiger.

5 Dieser Formmasse wurde darüber hinaus Wasser in einem Anteil von 10,8 Gew.-% bezogen auf die gesamte Masse zugefügt.

Die Zusammensetzung der mit den Abkürzungen MR68, AR78 und AR90 bezeichneten Spinelle ist in Tabelle 1 angegeben.

10 Tabelle 1:

[Gew.-%]	MR 66	AR 78	AR 90
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	66	76	90
MgO	33	23	9
CaO	<0,4	<0,3	<0,25
SiO <sub>2</sub>	<0,09	<0,06	<0,05
Na <sub>2</sub> O	<0,05	<0,15	<0,17
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0,1	<0,1	<0,1
Rohdichte [g/cm <sup>3</sup> ]	3,24-3,30	3,22-3,28	3,30-3,40
Offene Porosität [%]	0,8-1,5	0,8-1,5	1,5
Wasser Adsorption [%]	<0,8	<0,8	<1
Phasenzusammensetzung			
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	xxx	xxx	xxx
α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	/	/	x
MgO	xx	/	/

xxx: viel, xx: wenig; x: sehr wenig.

Der verwendete Hochtonerdezement weist (Angaben in Gew.-%) 70 bis 72% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 26 bis 27% CaO, 0,1% SiO<sub>2</sub>, 0,1% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,3% 15 K<sub>2</sub>O + Na<sub>2</sub>O auf. Die Hauptmineralphasen sind hierbei CA und CA<sub>2</sub>, wobei C für Calciumoxid (CaO) und A für Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stehen. Die durch Brennen bei 1500 °C und einer Haltezeit von 2 h aus der Formmasse erzeugten Formteile weisen, wie in der Röntgen-diffraktometer-Analyse aus Figur 4 ersichtlich ist, überwiegend Spinell (MgO\*Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, abgekürzt als MA sowie die Hauptmineralphasen CA<sub>2</sub> und CA<sub>6</sub>) auf. Das aus der Formmasse gebrannte 20 Formteil weist darüber hinaus kein nachweisbares freies Alu-

miniumoxid auf. Darüber hinaus ist der Anteil der Phase  $CA_2$  geringer als der Anteil der mit Wasser nicht mehr reagierenden Phase  $CA_6$ . Ein aus dieser Formmasse hergestelltes Formteil hat eine Biegefestigkeit im Mittel von 6,33 MPa mit einer Standardabweichung von 0,28 MPa auf. Durch die Zugabe der Spinelle mit unterschiedlichen Kornfraktionen erhält das Formteil einen Aufbau aus Grob-, Mittel- und Feinkorn. Das Grobkorn ist hierbei xenomorph und besitzt teilweise gestreckte Form.

10

In Figur 3 ist das Phasendiagramm des Zweistoffsystems  $CaO$  und  $Al_2O_3$  dargestellt. Figur 2 zeigt eine Darstellung der Abhängigkeit von Hydratation und Dehydratation von einem Tonerdenzement von der Temperatur in °C. Es ist erkennbar, daß die Phase CA durch Zugabe von Wasserstoff durch verschiedene Prozesse unter teilweise Bildung von Aluminiumhydroxiden bei hohen Temperaturen bis 1000 °C in die Phase  $CA_2$  übergehen, was ebenfalls für einen hydratfreien Zement bestehend im wesentlichen aus der Phase CA gilt. Bei Temperaturen oberhalb von 1300 °C bildet sich aus der Phase  $CA_2$  durch Einbindung von Aluminiumoxid ( $Al_2O_3$ , in dem Diagramm auch mit A bezeichnet) die nicht mehr in Wasser lösliche und mit Wasser reagierende Phase  $CA_6$ , insbesondere in einem Temperaturbereich zwischen 1400 bis 1650 °C.

25

Die Erfindung zeichnet sich durch eine spinellhaltige Formmasse zur Herstellung einer feuerfesten Auskleidung aus, die vorzugsweise zur Bindung des Spinells Calcium-Aluminate aufweist, welche sich nach Brennen bei einer Temperatur von 30 oberhalb 1350 °C in die nicht mehr mit Wasser reagierende Phase  $CA_6$  des Calcium-Aluminats ( $CaO \cdot 6Al_2O_3$ ) umwandeln. Für eine Anwendung in einer Verbrennungskammer, beispielsweise einer Brennkammer einer Gasturbine oder einem Brennofen, weist ein aus der Formmasse gebranntes Formteil vorzugsweise 35 im wesentlichen kein freies Aluminiumoxid, insbesondere kein Korund, auf.

## Patentansprüche

1. Spinellhaltige Formmasse zur Herstellung einer feuerfesten Auskleidung mit einem Gewichtsanteil von über 50% Spinell

5 (MgO\*Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), wobei der Spinell in Gewichtsprozent weniger als 95% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und mehr als 5% MgO aufweist, sowie mit einem Anteil größer Null in Gewichtsprozent von weniger als 15%, insbesondere weniger als 10%, von Calcium-Aluminaten (CaO\*nAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit n von 1 bis 6).

10

2. Formmasse nach Anspruch 1,

mit einem Anteil in Gewichtsprozent von mehr als 0,1%, insbesondere mehr als 0,5%, von Calcium-Aluminaten (CaO\*Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit n von 1 bis 2).

15

3. Formmasse nach Anspruch 1 oder 2,

bei der der Spinell in Gewichtsprozent zwischen 60% und 95%, insbesondere zwischen 70% und 85% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, und mehr als 15% MgO aufweist.

20

4. Formmasse nach einem der vorhergehenden Ansprüche, der eine Flüssigkeit, insbesondere Wasser, mit einem Anteil in Gewichtsprozent zwischen 4% und 20% zugesetzt ist.

25

5. Formmasse nach einem der vorhergehenden Ansprüche, welche zusätzlich Aluminiumoxid (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), insbesondere in Form von Korund, Aluminiumsilicat (3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> \* 2SiO<sub>2</sub>), Silizium-oxid (SiO<sub>2</sub>) und/oder ein Oxid eines Übergangelementes aufweist.

30

6. Formmasse nach einem der vorhergehenden Ansprüche, mit einem Anteil in Gewichtsprozent von weniger als 2% Siliziumoxid (SiO<sub>2</sub>).

7. Formmasse nach einem der vorhergehenden Ansprüche, mit einem Anteil in Gewichtsprozent von weniger als 20%, insbesondere weniger als 15%, reaktiver Tonerde.

5 8. Gebranntes Formteil (1) für eine Feuerfestauskleidung (2) mit einem Anteil in Gewichtsprozent von mehr als 50% von Spinell ( $MgO \cdot Al_2O_3$ ) und einem nachweisbaren Anteil von Calcium-Aluminat ( $CaO \cdot 6 Al_2O_3$ ).

10 9. Formteil (1) nach Anspruch 8, bei dem der Spinell in Gewichtsprozent zwischen 75% und 90% Aluminiumoxid ( $Al_2O_3$ ) aufweist.

10. Formteil (1) nach Anspruch 8 oder 9,

15 mit einem allenfalls geringen Anteil an dem Calcium-Aluminat  $CaO \cdot 2 Al_2O_3$ , wobei der Anteil des Calcium-Aluminates  $CaO \cdot 6 Al_2O_3$  in der Größenordnung oder größer als der Anteil des Calcium-Aluminates  $CaO \cdot 2 Al_2O_3$  ist.

20 11. Formteil (1) nach einem der Ansprüche 8 bis 10, bei dem das Calcium-Aluminat  $CaO \cdot 6 Al_2O_3$  in stengelförmiger Form vorliegt.

12. Formteil (1) nach einem der Ansprüche 8 bis 11,

25 mit einer offenen Porosität von über 10%, insbesondere in einem Bereich zwischen 15% und 35%.

13. Formteil (1) nach einem der Ansprüche 8 bis 12, mit einer Rohdichte unterhalb  $3,5g/cm^3$ , insbesondere unterhalb  $3,0g/cm^3$ .

14. Formteil (1) nach einem der Ansprüche 8 bis 13, welches im wesentlichen frei von freiem Aluminiumoxid ( $Al_2O_3$ ) ist.

5 15. Formteil (1) nach einem der Ansprüche 8 bis 14, welches bei Normalbedingungen eine Biegefestigkeit im Mittel von über 6 MPa gemessen in einem Vier-Punkt-Biegeversuch aufweist.

10 16. Formteil (1) nach einem der Ansprüche 8 bis 15, welches an einer Wand in einer einem Heißgas aussetzbaren Kammer (3), insbesondere einer Brennkammer einer Gasturbine, angeordnet ist.

15 17. Auskleidung (2) einer einem Heißgas aussetzbaren Kammer (3), insbesondere einer Brennkammer einer Gasturbine, umfassend zumindest ein Formteil (1) nach einem der Ansprüche 8 bis 16 zum Schutz einer Wand (4) der Kammer (3) gegen das Heißgas.

20 18. Verfahren zur Herstellung eines Formteils (1) für eine Feuerfestauskleidung (2) bei dem eine Formmasse mit einem Gewichtsanteil von über 50% Spinell ( $MgO*Al_2O_3$ ) sowie mit einem Anteil größer Null und weniger als 15% Calcium-Aluminaten (CaO\*n  $Al_2O_3$  mit n von 1 bis 6) mit Wasser gemischt, getrocknet und bei einer Temperatur von über 1350 °C, insbesondere über etwa 1500 °C, gebrannt wird, wobei der Spinell in Gewichtsprozent weniger als 95%  $Al_2O_3$  und mehr als 5% MgO aufweist.

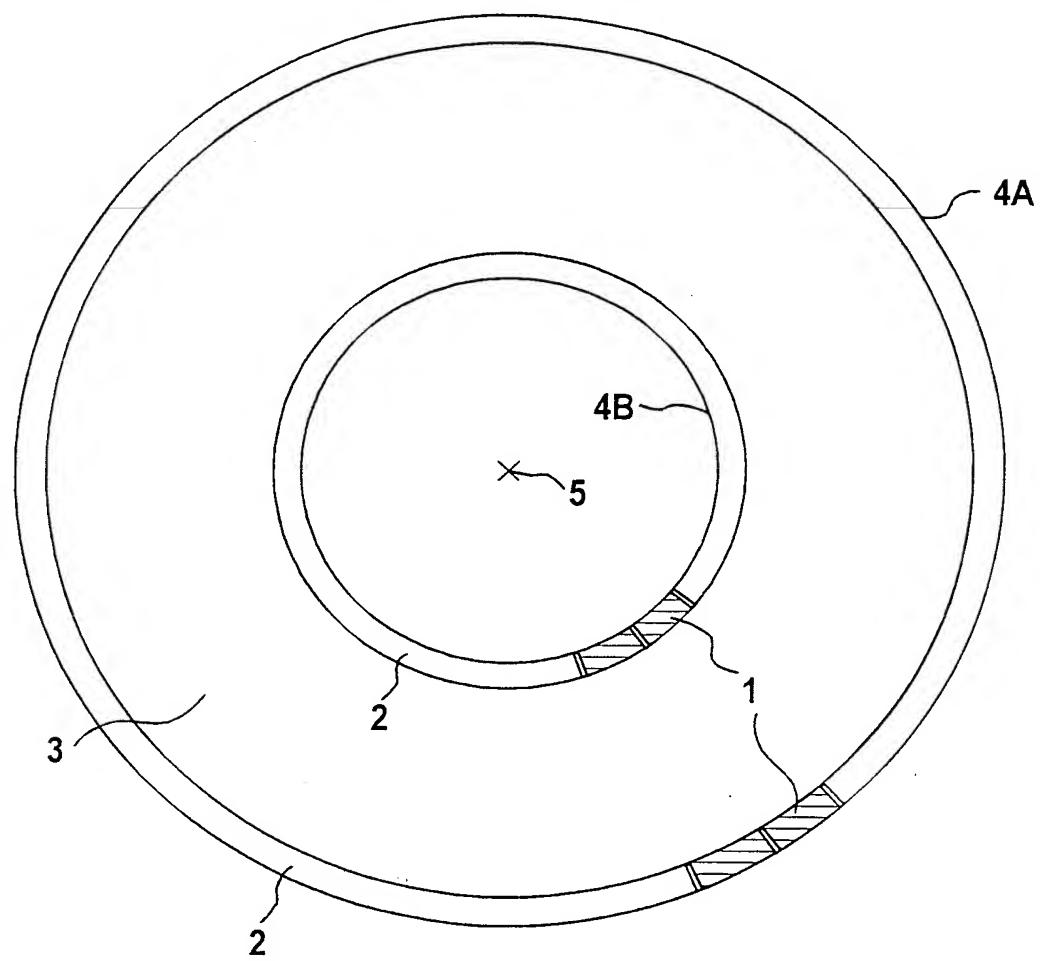


FIG 1

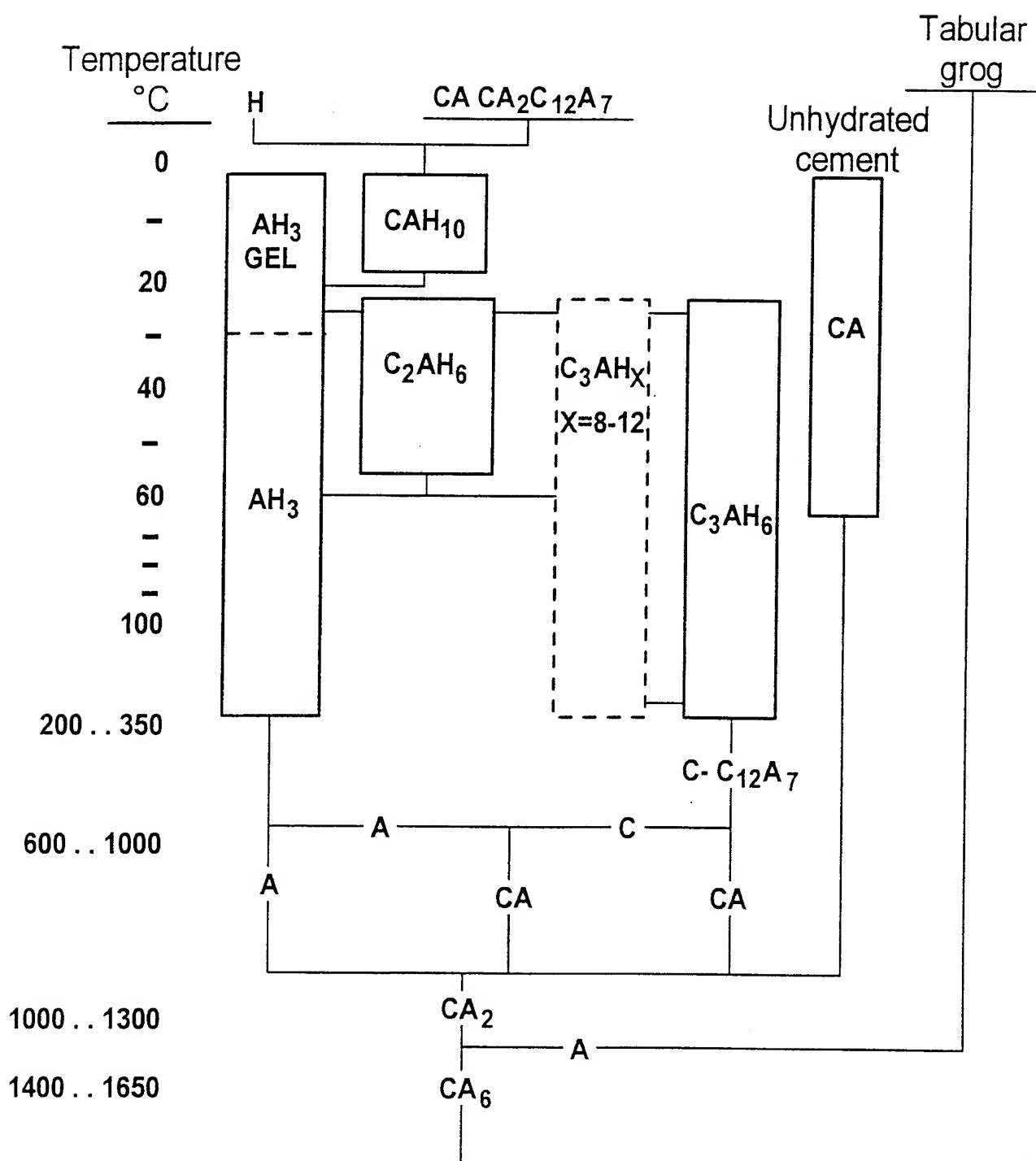


FIG 2

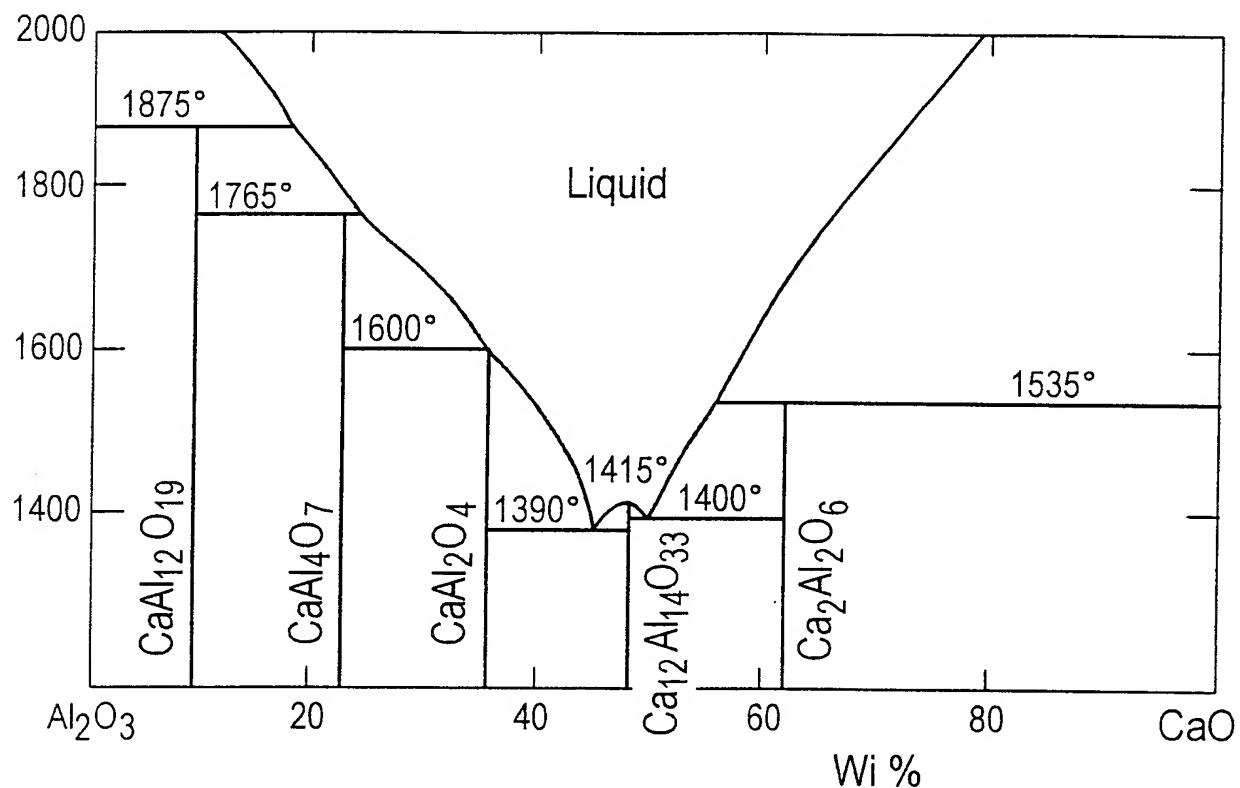


FIG 3

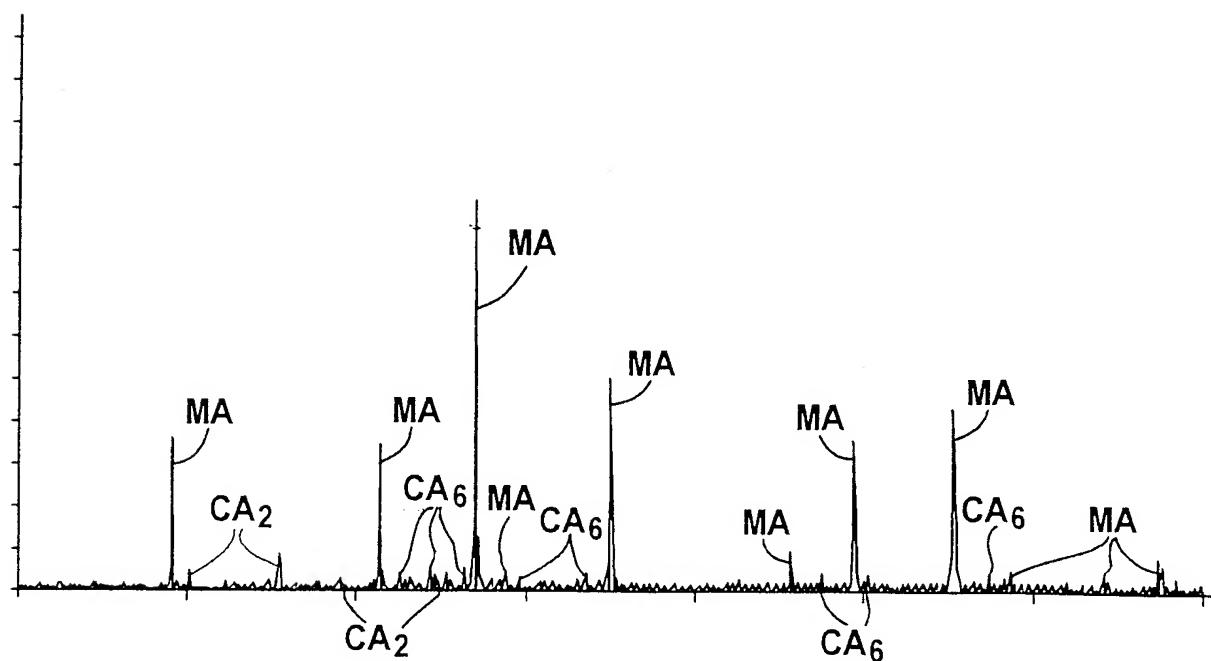


FIG 4

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 99/01965

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C04B35/443 C04B35/66

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 212 126 A (DRESSER INDUSTRIES, INC.) 18 May 1993 (1993-05-18) column 2, line 41 - line 45; tables 1-3 ---	1-18
A	US 4 729 974 A (DIDIER-WERKE AG) 8 March 1988 (1988-03-08) column 4, line 10 - line 25; tables 1-4 ---	1-18
A	DE 27 45 461 B (MAGNESITAL-FEUFERFEST GMBH) 29 March 1979 (1979-03-29) cited in the application the whole document -----	1-18



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 November 1999

Date of mailing of the international search report

06/12/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Luethe, H

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

## Information on patent family members

International Application No  
PCT/DE 99/01965

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
US 5212126	A	18-05-1993			NONE
US 4729974	A	08-03-1988	DE	3445482 A	26-06-1986
			AT	385501 B	11-04-1988
			CA	1240342 A	09-08-1988
			ES	549594 A	01-04-1987
			FR	2574782 A	20-06-1986
			JP	61141665 A	28-06-1986
DE 2745461	B	29-03-1979	NONE		

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 99/01965

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C04B35/443 C04B35/66

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
IPK 7 C04B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>o</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 212 126 A (DRESSER INDUSTRIES, INC.) 18. Mai 1993 (1993-05-18) Spalte 2, Zeile 41 - Zeile 45; Tabellen 1-3 ---	1-18
A	US 4 729 974 A (DIDIER-WERKE AG) 8. März 1988 (1988-03-08) Spalte 4, Zeile 10 - Zeile 25; Tabellen 1-4 ---	1-18
A	DE 27 45 461 B (MAGNESITAL-FEUFERFEST GMBH) 29. März 1979 (1979-03-29) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-18

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

<sup>o</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :  
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist  
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist  
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)  
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht  
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist  
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden  
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist  
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

29. November 1999

06/12/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Luethe, H

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 99/01965

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5212126 A	18-05-1993	KEINE		
US 4729974 A	08-03-1988	DE 3445482 A		26-06-1986
		AT 385501 B		11-04-1988
		CA 1240342 A		09-08-1988
		ES 549594 A		01-04-1987
		FR 2574782 A		20-06-1986
		JP 61141665 A		28-06-1986
DE 2745461 B	29-03-1979	KEINE		

**DERWENT-ACC-NO:** 2000-126927

**DERWENT-WEEK:** 200246

*COPYRIGHT 2008 DERWENT INFORMATION LTD*

**TITLE:** Molding material for refractory lining of, e.g., furnaces and combustion chambers, especially gas turbine combustion chambers

**INVENTOR:** GROTE H; KOLLENBERG W

**PATENT-ASSIGNEE:** SIEMENS AG[SIEI]

**PRIORITY-DATA:** 1998DE-1030186 (July 6, 1998)

**PATENT-FAMILY:**

<b>PUB-NO</b>	<b>PUB-DATE</b>	<b>LANGUAGE</b>
WO 0001638 A1	January 13, 2000	DE
EP 1102730 A1	May 30, 2001	DE
EP 1102730 B1	April 17, 2002	DE
DE 59901272 G	May 23, 2002	DE
JP 2002519302 W	July 2, 2002	JA

**DESIGNATED-STATES:** IN JP US AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE CH DE FR GB IT LI

**APPLICATION-DATA:**

<b>PUB-NO</b>	<b>APPL-DESCRIPTOR</b>	<b>APPL-NO</b>	<b>APPL-DATE</b>
WO2000001638A1	N/A	1999WO- DE01965	July 1, 1999
DE 59901272G	N/A	1999DE-501272	July 1, 1999
EP 1102730A1	N/A	1999EP-942773	July 1, 1999
EP 1102730B1	N/A	1999EP-942773	July 1, 1999
EP 1102730A1	N/A	1999WO- DE01965	July 1, 1999
EP 1102730B1	N/A	1999WO- DE01965	July 1, 1999
DE 59901272G	N/A	1999WO- DE01965	July 1, 1999
JP2002519302W	N/A	1999WO- DE01965	July 1, 1999
JP2002519302W	Based on	2000JP-558046	July 1, 1999

#### **INT-CL-CURRENT:**

<b>TYPE</b>	<b>IPC DATE</b>
CIPP	C04B35/101 20060101
CIPS	C04B35/443 20060101
CIPS	C04B35/66 20060101

**ABSTRACTED-PUB-NO:** WO 0001638 A1

#### **BASIC-ABSTRACT:**

**NOVELTY** - The molding material comprising magnesium aluminate spinel and a minor amount of calcium aluminates allows in-situ formation of monolithic refractory linings or low cost production of fired cast articles.

**DESCRIPTION** - The spinel-containing molding material contains more than 50 wt. % spinel (MgO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) comprising less than 95 wt.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and more than 5 wt.%

MgO, together with greater than 0 to less than 15 (especially less than 10) wt.% calcium aluminates of formula CaO. $n$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $n$  = 1 to 6).

INDEPENDENT CLAIMS are also included for the following:

(i) a fired article (1) containing more than 50 wt.% spinel (MgO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and a detectable amount of calcium aluminate (CaO.6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>);

(ii) a lining (2) for a hot gas chamber (3), comprising one or more of the above articles; and

(iii) a process for producing the above article.

USE - For production or repair of monolithic refractory linings or fired refractory lining parts (e.g. bricks or segments) for furnaces, combustion chambers or the like, especially gas turbine combustion chambers.

ADVANTAGE - The molding material permits in-situ formation of joint-free refractory linings, without the need for the use of prefabricated parts (e.g. fired bricks) or for pressing, and allows low cost production of cast articles (e.g. bricks or entire segments) using simple plastic molds, and even production of cast articles of complicated geometry.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The drawing shows a cross-sectional view of an annular combustion chamber of a gas turbine lined with the material of the invention.

Fired article (1)

Lining (2)

Combustion chamber (3)

**CHOSEN-DRAWING:** Dwg.1/4

**TITLE-TERMS:** MATERIAL REFRactory LINING FURNACE  
COMBUST CHAMBER GAS TURBINE

**DERWENT-CLASS:** L02

**CPI-CODES:** L02-E06;

**SECONDARY-ACC-NO:**

**CPI Secondary Accession Numbers:** 2000-038769